

NGHIÊN CỨU PHẢN ỨNG OXY HÓA BENZYL ANCOL BẰNG TÁC NHÂN OXY HÓA TRÊN PHA RẮN KHÔNG DUNG MÔI

Trần Thị Việt Hoa, Trần Thanh Vũ, Huỳnh Khánh Duy

Trường Đại học Bách Khoa – ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 06 tháng 4 năm 2004, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 10 tháng 8 năm 2004)

TÓM TẮT: Đã tiến hành oxy hóa benzyl ancol thành benzaldehyd bằng tác nhân oxy hóa trên pha rắn không dung môi. Đã nghiên cứu điều kiện tối ưu để hoạt hóa bentonit Bình Thuận là trong 3 giờ ở 70 °C bằng HCl 10% sẽ cho bentonit có bề mặt riêng là 268.22 m²/g và độ axit là 0.287 mol/g. Phản ứng oxy hóa benzyl ancol thành benzaldehyd bằng KMnO₄, Fe(NO₃)₃·9H₂O và Cu(NO₃)₂·3H₂O mang trên bentonit hoạt hóa cho hiệu suất cao.

Phản ứng oxy hóa ancol là phản ứng quan trọng trong công nghệ tổng hợp các hợp chất hữu cơ. Các sản phẩm của phản ứng oxy hóa như aldehyd, ceton, axit ... được sử dụng làm dung môi và là những hợp chất trung gian trong tổng hợp hữu cơ.

Việc oxy hóa ancol thành hợp chất cacbonyl theo phương pháp cổ điển thường thực hiện trong pha lỏng, trong môi trường axit hoặc kiềm và với các tác nhân oxy hóa KMnO₄, K₂Cr₂O₇, ... Phương pháp này thường gây ô nhiễm môi trường, một số tác nhân oxy hóa như K₂Cr₂O₇ còn gây độc hại đối với sức khỏe. Vì vậy, xu thế hiện nay là nghiên cứu phản ứng oxy hóa với các tác nhân oxy hóa ở pha rắn vì khả năng ít ăn mòn thiết bị, ít độc hại, không gây ô nhiễm môi trường, ...

Trong công trình này, chúng tôi nghiên cứu khả năng phản ứng oxy hóa benzyl ancol thành benzaldehyd bằng các tác nhân oxy hóa KMnO₄, Fe(NO₃)₃ và Cu(NO₃)₂ mang trên chất mang bentonit Bình Thuận đã được xử lý và hoạt hóa bằng HCl.

THỰC NGHIỆM

1. Sơ chế và tinh chế khoáng sét

Bentonit Bình Thuận nguyên khai được nghiền mịn và rây qua rây 100 Mesh để loại các tạp chất thô. Tạo dung dịch huyền phù (10%) bentonit trong nước, khuấy liên tục trong 3 giờ, đổ dung dịch vào ống đong 1 lít, để lắng trong 24 giờ. Sau đó dùng ống xi phông lấy phần trên, bỏ cặn lắng phía dưới.

Phần lỏng được đem lọc hút chân không và sấy ở 120 °C. Bentonit sau khi lọc được đem hoạt hóa bằng HCl 10%, khuấy liên tục trong 3 giờ ở 70 °C, với tỷ lệ rắn lỏng là 1:22 (tính theo tỷ lệ khối lượng khô tuyệt đối), sau đó đem lọc, rửa bằng nước cất đến hết Cl⁻, sấy khô, nghiền mịn, thu được bentonit-H⁺

2. Điều chế tác nhân oxy hóa cho phản ứng

2.1. Tẩm tác nhân oxy hóa KMnO₄ trên chất mang bentonit hoạt hoá

Lấy 3.3g bentonit hoạt hóa và 3.16 g KMnO₄ cho vào cối sứ, nghiền mịn, trộn đều hoàn toàn cho đến khi không phân biệt được giữa chúng. Ta thu được 6.64 g hỗn hợp các tác nhân oxy hóa.

2.2. Tẩm muối Cu(NO₃)₂·3H₂O và Fe(NO₃)₃·5H₂O trên chất mang bentonit hoạt hóa

Cho Cu(NO₃)₂·3H₂O và Fe(NO₃)₃·5H₂O vào aceton theo một tỉ lệ khối lượng là 1:15, khuấy trộn để Cu(NO₃)₂·3H₂O và Fe(NO₃)₃·5H₂O tan hết trong aceton. Sau đó, cho bentonit vào hỗn hợp trên theo tỉ lệ khảo sát (trong phần kết quả và bàn luận). Cho hỗn hợp vào hệ thống cô quay chân không, và gia nhiệt khoảng 40 °C để đuổi hết aceton. Sau khi đuổi hết aceton, hỗn hợp được làm tác nhân cho phản ứng oxi hoá.

3. Khảo sát tính chất hóa lý của bent-H⁺

3.1. Xác định phổ Rơn-ghen

Các mẫu bent-H⁺ được đo trên máy Rơn-ghen Siemen của CHLB Đức trong điều kiện ống phát tia bằng Cu, bước sóng $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, cường độ dòng ống phát 35mA, điện áp 40 kV. Góc quét $2\theta = 3^\circ - 65^\circ$ phim lọc Ni (máy nhiễu xạ Rơn-ghen của Viện dầu khí Việt Nam). Mẫu bột có kích thước nhỏ hơn 0.001 mm.

3.2. Xác định bề mặt riêng

Để đo bề mặt riêng của các xúc tác ta dùng phương pháp hấp thụ đa phân tử BET đối với nitơ lỏng ở 77 K. Phương pháp nitơ lỏng còn cung cấp các thông số thể tích lỗ xốp, đường kính mao quản của các xúc tác rắn. Các mẫu xúc tác rắn được đo trên máy Generated by Quantachrome TPR WINV 1.0 (Viện Công nghệ Hóa học – Trung tâm Khoa học và Công nghệ) ở nhiệt độ nitơ lỏng.

3.3. Đo độ axit của bentonit-H⁺

Độ axit của chất xúc tác rắn được xác định bằng phương pháp hấp phụ và giải hấp NH₃ ở nhiệt độ cao.

0.1 g xúc tác bentonit được cho vào một ống chữ U, hoạt hóa ở 500 °C trong 3 giờ. Sau đó đem hấp phụ NH₃ đến khi bão hòa, tiến hành khử hấp phụ NH₃ ở 100 °C trong 4 giờ với dòng khí N₂ thổi qua có vận tốc 25m/phút. Sau đó tiến hành khử hấp phụ ở 200 °C, 300 °C và 500 °C trong lò nung ổn định nhiệt. Phương pháp được tiến hành đo độ hấp thụ trên máy quang phổ spectrometer JEWAY 6505 ở bước sóng $\lambda = 374 \text{ nm}$ dựa vào sự tạo màu của thuốc thử Nestle với NH₃, lập đường chuẩn “độ hấp thụ/nồng độ” của dung dịch NH₄Cl để tính nồng độ NH₃ trong từng nhiệt độ.

Độ axit của mẫu xúc tác = tổng số mol NH₃/khối lượng xúc tác đem đo.

4. Khảo sát điều kiện phản ứng oxy hóa benzyl ancol thành benzaldehyd

Tác chất oxy hóa được cho vào bình cầu cổ nhám 100 ml và làm lạnh. Sau đó cho benzyl ancol từ từ vào hỗn hợp trên, trộn đều và lắp bình phản ứng vào máy cô quay. Phản ứng giữ ở nhiệt độ khảo sát bởi bề điều nhiệt. Sản phẩm sau phản ứng được trích ly 3 lần bằng diethyl ether, mỗi lần 10 ml ether, sau đó chưng loại dung môi trên bếp đun cách thủy và cân. Sản phẩm được định lượng và định danh bằng phương pháp sắc ký khí (GC), phương pháp sắc ký ghép khối phổ (GC-MS).

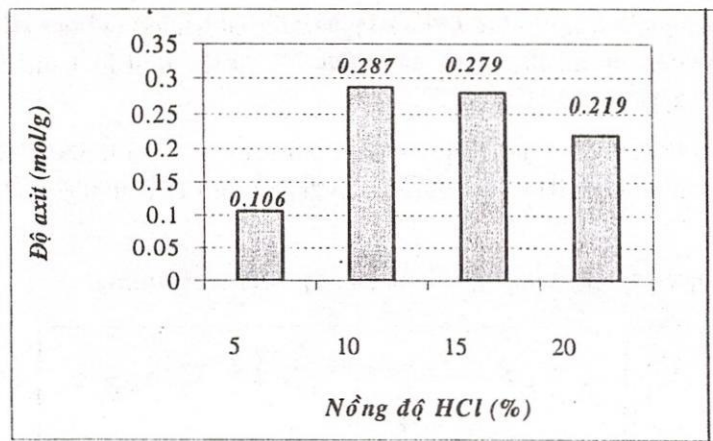
KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

1. Khảo sát tính chất hóa lý của bentonit hoạt hóa

Kết quả phổ nhiễu xạ Rơn-ghen của bentonit Bình Thuận hoạt hóa bằng HCl 10% chứa thành phần montmorillonit là chủ yếu. Peak nhiễu xạ nằm trong khoảng $2\theta = 2-60^\circ$ ứng với $d_{001} = 15.5 \text{ \AA}$ là mũi đặc trưng cho montmorillonit. Peak nhiễu xạ 3.36 Å và 4.5 Å đặc trưng cho thạch anh. Peak nhiễu xạ 3.09 Å đặc trưng cho canxit, mũi này rất nhỏ chứng tỏ quá trình xử lý bằng HCl 10% đã loại bỏ bớt canxi. Trong giản đồ còn thấy sự có mặt của các chất khoáng phi sét như mica (5.18 Å), feldspat (3.24 Å), ... mà các công đoạn trong quá trình tinh chế không thể loại bỏ hết được.

Từ kết quả nhiên cứu ta thấy rằng nồng độ HCl khi hoạt hóa là một trong những yếu tố ảnh hưởng mạnh đến bề mặt riêng của bentonit. Diện tích bề mặt riêng của bentonit hoạt hóa tăng mạnh (152.6 m²/g) so với bentonit sơ chế (56.62 m²/g). Bentonit được hoạt hóa với HCl 10% có bề diện tích mặt riêng cao nhất bằng 268.2 m²/g. Ở nồng độ HCl hoạt hóa là 15%, 20% thì diện tích bề mặt riêng lần lượt là 250.76 m²/g và 170.93 m²/g.

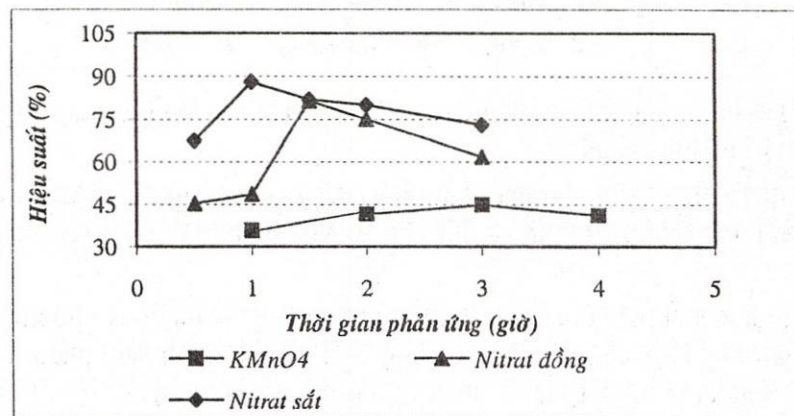
Qua đồ thị 1, ta thấy nồng độ axit HCl hoạt hóa tối ưu là 10% khi đó độ axit đạt cao nhất là 0.287 mol/g. Độ axit của mẫu xúc tác được hoạt hóa bằng HCl 5%, 15% và 20% lần lượt là 0.106 mol/g, 0.278 mol/g và 0.218 mol/g.



Đồ thị 1: Đồ thị biểu diễn độ axit của bentonit theo nồng độ HCl hoạt hóa

2. Khảo sát phản ứng oxy hóa

2.1. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ



Đồ thị 2: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu suất theo thời gian phản ứng với những tác nhân oxy hóa khác nhau

Qua kết quả khảo sát phản ứng oxy hóa benzyl ancol thành benzaldehyd bằng 3 tác nhân oxy hóa KMnO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ trên chất mang bent- H^+ cho thấy:

Khi tăng thời gian phản ứng thì hiệu suất phản ứng cũng tăng theo và hiệu suất phản ứng lần lượt đạt cực đại 3 giờ (KMnO_4), 1.5 giờ ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) và 1 giờ ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Khi kéo dài thời gian phản ứng vượt quá thời gian tối ưu này thì benzaldehyd bị oxy hóa tiếp tục thành axit benzoic nên hiệu suất phản ứng giảm. Do thực hiện phản ứng oxy hóa benzyl ancol bằng $\text{KMnO}_4/\text{bent-H}^+$ ở nhiệt độ 50°C nên thời gian phản ứng tối ưu (3 giờ) dài hơn khi sử dụng các tác nhân oxy hóa $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ở nhiệt độ 70°C .

Hiệu suất chuyển hóa thành benzaldehyd khi oxy hóa benzyl ancol bằng $\text{KMnO}_4/\text{bent-H}^+$ thấp (44.94%) là do KMnO_4 là tác nhân oxy hóa mạnh nên benzaldehyd tạo thành dễ bị oxy hóa tiếp thành axit benzoic. Kết quả sắc ký cũng cho thấy hàm lượng axit benzoic lớn hơn so với tác nhân oxy hóa $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

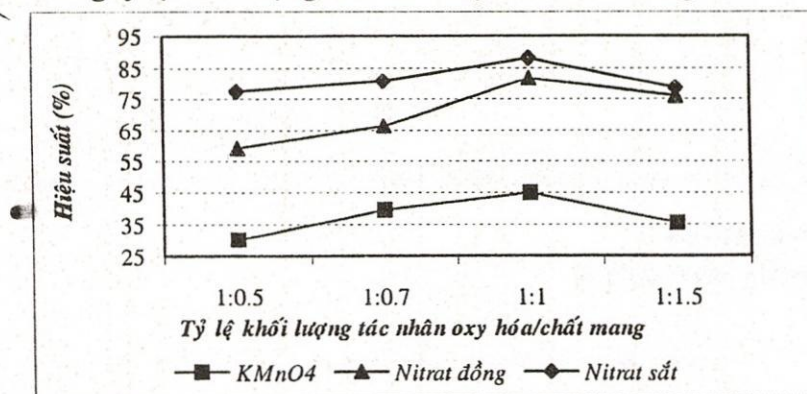
Đối với tác nhân oxy hóa $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$:

Ở 0.5 giờ đầu hiệu suất chuyển hóa benzyl ancol thành benzaldehyd thấp do chưa đủ thời gian để phản ứng xảy ra hoàn toàn. Khi tăng thời gian phản ứng tăng lên 1 giờ khi đó đối với tác nhân oxy hóa $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{bent-H}^+$ hiệu suất chuyển hóa đạt cực đại là 88.22%. Đối với tác nhân oxy hóa $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{bent-H}^+$ tiếp tục tăng thời gian đến 1.5 giờ thì hiệu suất mới đạt cực đại là 81.65%.

Với cùng điều kiện phản ứng thì tác nhân oxy hóa $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{bent-H}^+$ mạnh hơn so với tác nhân $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{bent-H}^+$ do đó thời gian phản ứng tối ưu lần lượt là 1 giờ ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{bent-H}^+$) và 1.5 giờ ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{bent-H}^+$).

Như vậy, thời gian tối ưu của phản ứng oxy hóa benzyl ancol thành benzaldehyd đối với các tác nhân oxy hóa KMnO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ trên chất mang bent-H⁺ lần lượt là 3 giờ, 1.5 giờ và 1 giờ.

2.2. Khảo sát ảnh hưởng tỷ lệ khối lượng tác nhân oxy hóa/ chất mang



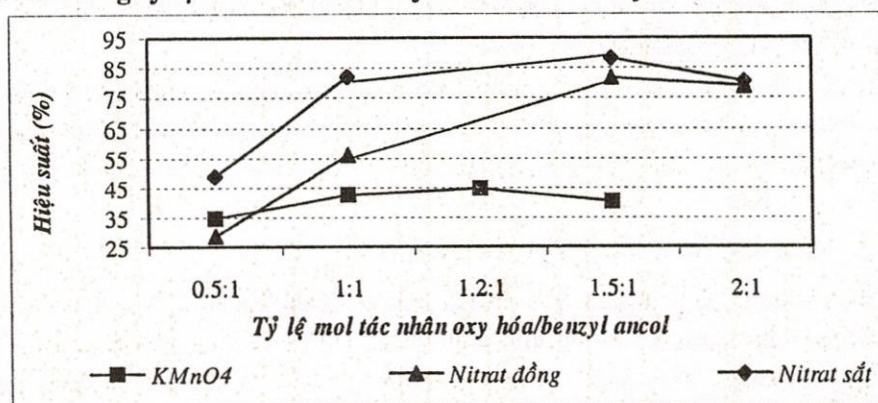
Đồ thị 3: Đồ thị biểu diễn sự ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng tác nhân oxy hóa/bent-H⁺ đến hiệu suất phản ứng oxy hóa benzyl ancol

Theo kết quả nghiên cứu cho thấy khi tăng lượng chất mang thì hiệu suất phản ứng chuyển hóa benzyl ancol thành benzaldehyd tăng và đối với các tác nhân oxy hóa khác nhau thì mức độ tăng hiệu suất khác nhau.

Khi tăng lượng chất mang bent-H⁺ từ tỷ lệ khối lượng tác nhân oxy hóa/bent-H⁺ là 1:0.5 lên 1:0.7 thì hiệu suất phản ứng tăng chậm. Tiếp tục tăng tỷ lệ này thì hiệu suất phản ứng đạt cực đại 44.94% (KMnO_4), 81.65% ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) và 88.22% ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) tại tỷ lệ 1:1. Khi tiếp tục tăng lượng bent-H⁺ vượt quá tỷ lệ tối ưu này thì hiệu suất giảm xuống.

Bentonit-H⁺ có bề mặt riêng lớn do vậy được dùng làm chất mang để tăng bề mặt tiếp xúc của pha rắn, tức là tăng khả năng tiếp xúc giữa tác nhân oxy hóa với benzyl ancol. Đồng thời chất mang bent-H⁺ bản chất là axit bề mặt rắn do vậy khi tăng lượng bent-H⁺ làm tăng diện tích bề mặt riêng lẫn trung tâm bề mặt axit nên hiệu suất phản ứng tăng. Nếu tiếp tục tăng lượng chất mang vượt quá tỷ lệ tối ưu này thì hiệu suất giảm xuống do tăng lượng chất mang làm tăng khả năng hấp phụ sản phẩm trên bề mặt chất rắn nên quá trình trích ly và lọc khó khăn. Mặt khác, tăng lượng chất mang cũng thúc đẩy quá trình oxy hóa benzaldehyd thành axit benzoic làm giảm hiệu suất phản ứng.

2.3. Khảo sát ảnh hưởng tỷ lệ mol tác nhân oxy hóa/ ancol benzyl



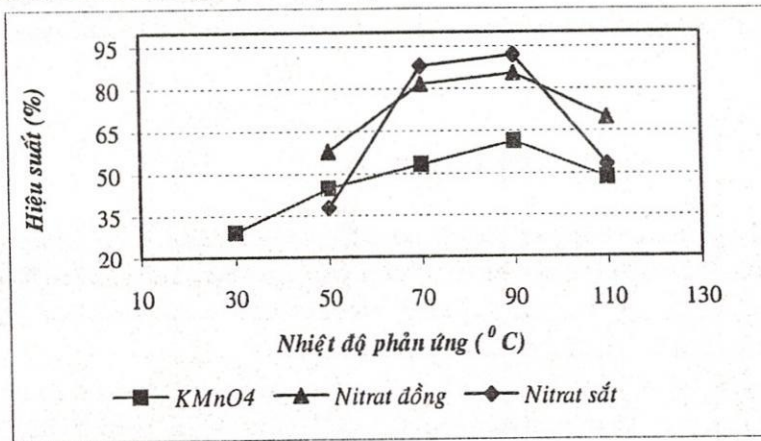
Đồ thị 4: Đồ thị biểu diễn sự ảnh hưởng của tỷ lệ mol tác nhân oxy hóa/ benzyl ancol đến hiệu suất phản ứng

Qua đồ thị 4 cho thấy, khi tăng tỷ lệ mol tác nhân oxy hóa/tác chất phản ứng thì hiệu suất phản ứng tăng và đạt cực đại 44.94% tại tỷ lệ mol 1.2:1 (đối với $\text{KMnO}_4/\text{bent-H}^+$), 81.65% (đối với $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{bent-H}^+$) và 88.22% (đối với $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{bent-H}^+$) tại tỷ lệ mol 1.5:1. Tiếp tục tăng tỷ lệ mol tác nhân oxy hóa/benzyl ancol thì hiệu suất phản ứng bắt đầu giảm xuống do có dư tác nhân oxy hóa nên benzyl ancol dễ bị oxy hóa thành axit benzoic.

Hiệu suất chuyển hóa benzyl ancol thành benzaldehyd thấp khi sử dụng tác nhân oxy hóa $\text{KMnO}_4/\text{bent-H}^+$ chủ yếu là do khả năng oxy hóa mạnh của KMnO_4 nên benzaldehyd dễ bị oxy hóa thành axit benzoic hơn so với tác nhân oxy hóa $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{bent-H}^+$ và $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{bent-H}^+$.

Như vậy, tỷ lệ mol tối ưu của tác nhân oxy hóa/benzyl ancol là 1.2:1 (đối với KMnO_4) và 1.5:1 (đối với $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$).

2.4. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ



Đồ thị 5: Đồ thị biểu diễn sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phản ứng

Khi tăng nhiệt độ từ 50 °C lên 70 °C thì hiệu suất chuyển hóa benzyl ancol thành benzaldehyd tăng nhanh. Từ 70-90 °C thì hiệu suất tăng không đáng kể. Hiệu suất oxy hóa benzyl ancol thành benzaldehyd đạt cao nhất là 61.30% (đối với $\text{KMnO}_4/\text{bent-H}^+$), 85.44% ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{bent-H}^+$) và 91.99% ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{bent-H}^+$) tại 90°C. Khi tiếp tục tăng nhiệt độ lên 110 °C thì hiệu suất phản ứng oxy hóa benzyl ancol thành benzaldehyd bằng các tác nhân oxy hóa/ bent-H^+ giảm rất mạnh.

Như vậy, nhiệt độ tối ưu của phản ứng oxy hóa benzyl ancol thành benzaldehyd bằng các tác nhân oxy hóa/ bent-H^+ là 90 °C.

KẾT LUẬN

- Điều chế bentonit Bình Thuận hoạt hóa (bent-H^+) bằng cách sơ chế, tinh chế và hoạt hóa với axit HCl. Điều kiện hoạt hóa tối ưu: thời gian hoạt hóa là 3 giờ, nhiệt độ hoạt hóa là 70 °C, nồng độ axit HCl hoạt hóa là 10%. Bentonit được hoạt hóa bằng điều kiện tối ưu có diện tích bề mặt riêng là 268.22 m^2/g và độ axit là 0.287 mol/g.
- Hiệu suất phản ứng oxy hóa benzyl ancol thành benzaldehyd bằng các hệ oxy hóa KMnO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ trên chất mang bent-H^+ lần lượt là 61.30%, 91.99% và 85.44%. Với tác nhân oxy hóa $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mang trên bent-H^+ phản ứng cho hiệu suất và độ chọn lọc cao.
- Sản phẩm benzaldehyd được nhận danh bằng các phương pháp hóa lý như GC, IR, GC-MS. Sản phẩm có các chỉ số hóa lý và kết quả phổ GC-MS trùng với mẫu chuẩn.
- Vai trò của bentonit đã hoạt hóa như là chất mang, đồng thời trên xúc tác axit rắn có tác dụng kìm hãm quá trình oxy hóa chuyển benzaldehyd thành axit benzoic, nghĩa là làm tăng hiệu suất và độ chọn lọc của phản ứng chuyển hóa thành benzaldehyd.

RESEARCH ON THE OXIDATION OF BENZYL ALCOHOL TO BENZALDEHYDE BY KMnO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ AND $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ON ACID -TREATED BENTONITE SUPPORTER IN NON-SOLVENT CONDITION

Tran Viet Hoa, Tran Thanh Vu, Huynh Khanh Duy
University of Technology – VNU-HCM

ABSTRACT: Benzyl alcohol can be oxidated to benzaldehyde by KMnO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ on acid-treated bentonite supporter in non-solvent condition. The optimum condition to acidify Binh Thuan bentonite is 3 hours, 70 °C and HCl 10%. Bentonite which is acid-treated in optimum condition has specific area at 268.22 m^2/g and acidity at 0.287 mol/g. The oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by KMnO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ on acid-treated bentonite supporter gave high yield, and high selectivity.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Phạm Văn An, Hồ Vương Bình và cộng sự, *Đánh giá triển vọng và khả năng sử dụng bentonit kiềm vùng Thuận Hải*, Báo cáo nghiệm thu đề tài – Viện Địa chất Khoáng sản Hà Nội, 1990.
- [2]. Hoàng Vinh Thăng và cộng sự, *Hệ xúc tác $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -montmorillonite trong phản ứng oxy hóa rượu benzylic*, Tạp chí hóa học T.32, số 1, tr. 2-4, 1994.
- [3]. Choudary B. M., Durgaprasad A. and Valli V.I.K., *Selective oxidation of alcohols by chromia-pillared montmorillonite catalyst*, Tetrahedron Letters, Vol. 31, No. 40, p. 5785-5788, 1990.
- [4]. Cornelis A. and P. Laszal, *Oxidation of alcohols by clay, supported iron (III) nitrate – A new efficient oxidizing agent*, Synthesis, p. 849 – 850, 1984.
- [5]. Flessner U., Jones D.J., Roziere J. and Storato, *A Study of the surface acidity of acid-treated montmorillonite clay catalysts*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 168, p. 247-256, 2001.